

POLYESTER RESIN COMPOSITION

特許公報番号 JP3086755 (A)
公報発行日 1991-04-11
発明者: UMEDA TAKASHI; MAEBA SEIICHI; NAKANO AKIKAZU +
出願人 IDEMITSU KOSAN CO +
分類:
一国際: C08K7/14; C08L67/00; C08L67/02; C08K7/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08K7/14; C08L67/02
一欧州:
出願番号 JP19890223183 19890831
優先権主張番号: JP19890223183 19890831

他の公開
 JP2885432 (B2)

要約 JP 3086755 (A)

PURPOSE: To reduce flash generated during molding and give a molded article excellent in the heat resistance, flowability, rigidity, and appearance by compounding a polyester resin, a styrene resin of a syndiotactic structure, and a glass fiber. CONSTITUTION: 100 pts.wt. in total of 70-95wt.% polyester resin having an intrinsic viscosity [in 1/1 (wt. ratio) phenol/tetrachloethane mixed solvent, at 30 deg.C] of 0.4dl/g or higher and 30-5wt.% styrene resin of a syndiotactic structure having a wt.-average mol.wt. of 10000-3000000 is compounded with 5-100 pts.wt. glass fiber having a length of 0.1-6mm and a diameter of 1-20μm.

espacenet データベースから供給されたデータ — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-86755

⑬ Int. Cl. * 異別記号 施内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)4月11日
 C 08 L 67/02 LPA 8933-4J
 C 08 K 7/14 KKF 7167-4J
 // (C 08 L 67/02
 25:06)

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-223183
 ⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発明者 梅田 尚 千葉県市原市五井6231-3-504
 ⑲ 発明者 前場 誠一 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
 ⑳ 発明者 中野 昭和 千葉県市原市今津朝山216番地
 ㉑ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ㉒ 代理人 弁理士 大谷 保

明細書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリエステル樹脂70~95重量%、
 (B) 主としてシンジオタクチック構造を有する
 スチレン系重合体30~5重量%及び前記(A)
 ポリエステル樹脂と(B)主としてシンジオタク
 チック構造を有するスチレン系重合体の合計100
 重量部に対して(C)ガラス繊維5~100重量
 部を配合してなるポリエステル樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はポリエステル樹脂組成物に関し、詳
 くは耐熱性、剛性、流動性、外観等に優れ、かつ
 成形時のバリ発生が低減されたポリエステル樹脂
 組成物に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来より、結晶性樹脂であるポリエステル樹脂、
 例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレ

ンテレフタレート等にガラス繊維を添加した組成
 物は、耐熱性、機械的特性に優れており、家電部
 品、電気・電子部品、さらに自動車部品等の成形
 部品、具体的にはコネクター、スイッチ、リレー
 ケース等の素材として広く使用されている。

このようなポリエステル樹脂とガラス繊維から
 なる組成物は、ポリエステル樹脂のみで射出成形
 する場合に発生するバリを防ぐことができるもの
 の、バリ発生を充分に防止するためにはガラス繊
 繩をかなり多量に使用する必要がある。しかし、
 バリ発生防止のためにガラス繊維を多量に添加す
 ると、得られる組成物の流動性が低下し、また外
 観が悪化するという問題があった。

そこで、本発明者らはポリエステル樹脂の本來
 の特性である耐熱性、機械的特性等を維持し、流
 動性の低下や外観の悪化を起こすことなく、かつ
 バリ特性の改善されたポリエステル樹脂組成物を
 開発すべく観察研究を重ねた。

【課題を解決するための手段】

その結果、ポリエステル樹脂に所定量のシンジ

オクタクテック構造のステレン系重合体及びガラス織維を添加することにより、目的とする性状の樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は（A）ポリエステル樹脂70～95重量%、（B）主としてシンジオオクタクチック構造を有するステレン系重合体30～5重量%及び前記（A）ポリエステル樹脂と（B）主としてシンジオオクタクチック構造を有するステレン系重合体の合計100重量部に対して（C）ガラス織維5～100重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

本発明において（A）ポリエステル樹脂（以下（A）成分と記す）としては、特に制限なく、得られる組成物の要求特性や用途に応じて各種のものを用いることができる。具体的にはポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリブチレンテレフタレート（P B T）などが挙げられ、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。ポリエチレンテレフタレートとしては、テレフタル酸を主た

M R法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオオクタクチック構造を有するステレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミベンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（ビニル安息香酸エステル）、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらの構成単位を含む共重合体を指す。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン）、ポリ（エチルスチレン）、ポリ（プロピルスチレン）、ポリ（ブチルスチレン）、ポリ（フェニルスチレン）、ポリ（ビニルナフタレン）、ポリ（ビニルスチレン）、ポリ（アセナフチレン）などがあり、ポリ（ハロ

特開平3-86755 (2)

るものとする芳香族ジカルボン酸成分及びエチレングリコール成分を主たる成分とするグリコール成分よりなるポリエステル、あるいはその他のジカルボン酸成分及びグリコール成分を共重合したポリエステルであってもよい。このポリエステル樹脂の分子量については、特に制限はないが、一般にはフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒（重量比1/1）において、温度30℃で測定した固有粘度が0.4 dl/g以上、好ましくは0.45～1.5 dl/gの範囲のものであればよい。

一方、本発明において用いる（B）主としてシンジオオクタクチック構造を有するステレン系重合体（以下（B）成分と記す）とは、立体化学構造が主としてシンジオオクタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（¹³C-NMR法）により定量される。¹³C-N

ゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン）、ポリ（プロモスチレン）、ポリ（フルオロスチレン）などがある。また、ポリ（アルコキシスチレン）としては、ポリ（メトキシスチレン）、ポリ（エトキシスチレン）などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ（p-メチルスチレン）、ポリ（m-メチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）、ポリ（p-クロロスチレン）、ポリ（m-クロロスチレン）、ポリ（p-フルオロスチレン）、またスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる（特開昭62-187708号公報）。

更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソブレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマー、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等

特開平3-86755 (3)

をあげることができる。

またこのステレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が 10,000 以上 3,000,000 以下のものが好ましく、とりわけ 50,000 以上 1,500,000 以下のものが最適である。

さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充當することができる。なお、この主としてシンジオタクチック構造を有するステレン系重合体は、従来のアタクチック構造のステレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

本発明において、上記 (A) 成分と (B) 成分の配合割合は、(A) 成分 : (B) 成分 = 7.0 ~ 9.5 : 3.0 ~ 5 (重量%)、好ましくは 7.5 ~ 9.0 : 2.5 ~ 1.0 (重量%)、さらに好ましくは 7.5 ~ 8.0 : 2.5 ~ 2.0 (重量%) である。(A) 成分が 7.0 重量% 未満、すなわち (B) 成分が 3.0 重量% を越えると流動性の低下が著しく、また (A) 成分が 9.5 重量% を超える、すなわち (B) 成分が 5 重量% 未満であるとパリ発生の低減効果が認められる。

本発明において、上記 (C) 成分の配合量は、前記 (A) 成分及び (B) 成分の合計 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部、好ましくは 15 ~ 80 重量部、さらに好ましくは 30 ~ 50 重量部である。ここで、(C) 成分の配合量が 5 重量部未満であると充分な機械的強度、剛性が得られなく、また 100 重量部超えて添加すると流動性、外観等が悪化して好ましくない。

本発明の組成物は、上記 (A)、(B) 及び (C) の三成分を上記割合で配合してなるものであるが、必要により他の添加物、具体的には造核剤、酸化防止剤、ガラス繊維以外の無機充填材、帯電防止剤などを添加することができる。

ここで造核剤（結晶化促進剤）としては、各種のものがあるが、イオン性炭化水素共重合体の金属塩が好適に使用される。該イオン性炭化水素共重合体については特に制限なく、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ステレン、α-メチルスチレンなどのオレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸や無水

められず好ましくない。

さらに、本発明の (C) ガラス繊維（以下 (C) 成分と記す）としては、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれも使用することができるが、該組成物中における長さが、好ましくは 0.02 ~ 2 mm、より好ましくは 0.05 ~ 1 mm の範囲にあるものが好適である。このガラス繊維は、前記ポリエステル樹脂との混練に際して、破断があるので、混練に際し供するガラス繊維の繊維長は一般に 0.1 ~ 6 mm の範囲にあるものが好ましく、またその直径は、通常 1 ~ 20 μm で充分である。該ガラス繊維の形態については特に制限はなく、例えばローピング、ミルドファイバー、ショップドストランドなど、いずれの形態のものも用いることができる。

さらに、該ガラス繊維としては、ポリエステル樹脂との接着性を向上させる目的で、例えばシラン処理、ボラン処理、クロム処理などの表面処理を施して、エポキシ樹脂などで集束したものを用いることが望ましい。

マレイン酸などの不飽和カルボン酸無水物との共重合体を用いることができる。

これらの金属塩を構成する金属イオン種としては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、マグネシウムイオン、カルシルムイオンなどのアルカリ土類金属イオン、さらにはアルミニウムイオン、亜鉛イオンなど各種のものを挙げることができる。

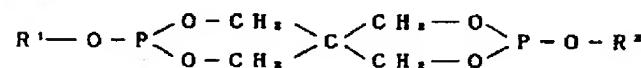
該イオン性炭化水素共重合体の金属塩としては通常メルトインデックス (M1) が 5.0 g / 10 分以下のものが用いられる。好ましいイオン性炭化水素共重合体の金属塩としては、M1 が 0.5 ~ 1.0 g / 10 分の範囲のエチレンとアクリル酸またはカリウム塩が挙げられる。

本発明において該イオン性炭化水素共重合体の金属塩を配合する場合、その配合量は (A) + (B) に対して 1 ~ 1.5 重量部、好ましくは 3 ~ 1.0 重量部である。ここで配合量が 1 重量部未満では、ポリエステルの結晶化促進剤としての効果が充分に発揮されない。一方 1.5 重量部を超えると、そ

の配合量に比例した結晶化促進効果は得られず、むしろ機械的強度や耐熱性が低下し、しかも流動性が悪化するおそれがあり好ましくない。

また酸化防止剤としては種々なものがあるが、特にトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(モノおよびジ-*n*-ニルフェニル)ホスファイト等のモノホスファイトやジホスファイト等のリン系酸化防止剤およびフェノール系酸化防止剤が好ましい。ジホスファイトとしては、

一般式



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基あるいは炭素数6~20のアリール基を示す。)で表わされるリン系化合物を用いることが好ましい。

上記一般式で表わされるリン系化合物の具体例としては、ジステアリルベンタエリスリトールジ

ホスファイト、ジオクチルベンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルベンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

また、フェノール系酸化防止剤としては既知のものを使用することができ、その具体例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジフェニル-4-メトキシフェノール、2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール)、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、

特開平3-86755 (4)

2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-ニルフェノール)、1,1,3-トリス-(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,2'-ビス-(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコール-ビス(3,3-ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチレート)、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-3-(*n*-ドデシルオ)ブタン、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロン酸ジオクタデシルエステル、ノ-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネット、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)メタンなどが挙げられる。

る。

上記の酸化防止剤を用いる場合は、前記の(A)+(B)100重量部に対し、0.0001~2重量部、好ましくは0.001~1重量部の割合で配合される。

さらにガラス繊維以外の無機充填材としては、繊維状のものであると、粒状、粉状のものであるとを問わない。繊維状の無機充填材としては炭素繊維、アルミナ繊維等が挙げられる。一方、粒状、粉状無機充填材としてはタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、脱酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシカルボン酸、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末等が挙げられる。これらの無機充填材は、その粒子の形状、粒径等により成形物の表面に著しく影響を及ぼすので、通常は、目的に応じた表面特性及び物性になるように選定することが好ましく、二種以上混合して用いることもできる。

特開平3-86755 (5)

さらに、目的に応じた帶電防止剤のほか、熱可塑性樹脂、ゴム状弾性体などを添加することができる。

本発明において、上記(A)、(B)及び(C)の三成分及びその他の添加剤の混合方法については、特に制限はなく通常用いられる混合機、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンプレンダー等で行われる。混練機としては、一般に単軸または二軸の押出し機が用いられ、このような押出し機によりペレットが製造される。混合にあたっては、(A)、(B)および(C)の三成分を同時に混合、混練する方法、(A)及び(B)成分を混合、混練した後、(C)成分を配合する方法などで行うことができる。

このようにして得られたペレットを、圧縮成形、射出成形、押出し成形などにより任意の形状に成形して所望の樹脂製品を製造することができる。

(実施例)

次に本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

%であった。

実施例1～7及び比較例1～7

第1表に示す各成分の所定量を同時に予備混合した後、長さ3mm、直径10μmのガラスチョップドストランドと上記予備混合物を57mmのベント付二軸押出機にて、シリンダー温度270℃で溶融混練してペレット化した。得られたペレットを予備乾燥(140℃で5時間以上)後、射出成形機を使用してシリンダー温度270℃、金型温度110℃で試験片を作製した。

この試験片についてバリ特性、表面光沢、曲げ弾性率及び流動性を評価した。結果を第1表に示す。

なお、評価は次に示す方法により行った。

(1)バリ特性

140mm角板を用いて、シリンダー温度270℃、金型温度110℃で成形後、角板、ゲート側両サイドに発生するバリの幅を測定した。

(2)外観(表面光沢)

ダンベル試験片の反ゲート側をJIS K-

特開平1 (シンジオタクチック構造を有するポリスチレンの製造)

反応容器に、溶媒としてトルエン2ℓと触媒成分としてテトラエトキシチタン5ミリモル及びメチルアルミニオキサンをアルミニウム原子として500ミリモル加え、55℃においてこれにスチレン15ℓを加え、4時間重合反応を行なった。

反応終了後、生成物を塩酸-メタノール混合液で洗浄し、触媒成分を分解除去した。次いで乾燥し、スチレン系重合体(シンジオタクチックポリスチレン(SPS))2.5kgを得た。次に、この重合体をメチルエチルケトンを溶媒としてソックスレー抽出し、抽出残分9.7重量%を得た。このものの重量平均分子量は400,000、数平均分子量は180,000であり、融点は269℃であった。また、この重合体は、¹³C-NMRによる分析(溶媒:1,2-ジクロロベンゼン)から、シンジオタクチック構造に基づく145.35ppmに吸収が認められ、そのピーク面積から算出したラセミペンタッドでのシンジオタクティシティーは98

7105に準拠して測定した。

(3)曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠して測定した。

(4)SFL(スパイラルフローテスト)

流動性を評価する試験であり、試験片を溝巻状の形状をした温度110℃の金型内へ入れ、シリンダー温度270℃で成形した際の流動長さを測定した。

(以下余白)

試験 No.	PBT ⁽¹⁾	SPE ⁽²⁾	SPL cm	溶融粘度 kg/cm ²		溶融不規 則性
				100°C	200°C	
試験例1	90	10	4.5	8.7	10.8	22.9
試験例2	75	25	4.5	4.5	10.3	17.8
試験例3	70	30	4.5	4.4	10.1	16.5
試験例4	75	25	10	0.52	9.6	25.9
試験例5	75	25	25	0.34	8.1	12.6
試験例6	100	0	45	0.85	8.5	16.3
試験例7	97	3	45	0.83	8.3	23.1
試験例8	50	50	45	0.85	8.0	23.0
試験例9	100	0	10	0.85	8.1	26.4
試験例10	100	0	80	0.75	8.0	12.7
試験例11	75	25	135	0.25	7.6	18.8
試験例12	75	25	5	0.78	9.7	13.4
試験例13	75	25	30	0.38	8.1	9.9
試験例14	75	25	45	0.47	8.5	10.7

特開平3-86755 (6)

- * 1 ... ポリエチレンテレフタート、クラレ社製 KL 226 R 固有粘度 0.6
- * 2 ... 製造例 1 により得たもの
- * 3 ... 旭ファイバーグラス社製 CS 03 MA 429 A
- * 4 ... エチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム塩、三井デュポンケミカル社製商品名ハイミテン 1707、M I 0.9 g / 10 分

〔発明の効果〕

以上の如く、本発明のポリエスチル樹脂組成物は、ポリエスチル樹脂が本来的に有する耐熱性及び剛性等の機械的強度を損なうことなく、また流动性の低下、外観の悪化を招くことなく成形時のバリ発生を低減し得るものである。

したがって、本発明のポリエスチル樹脂組成物は、家電製品、電気・電子製品、自動車電装部品等の種々の成形品の素材として有効に利用しうる。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保



「また、過接剤として特開平1-201350号公報に記載されている過接剤を用いることができる。」

(以上)

手続補正書（自発）

平成2年11月16日

特許庁長官 植松 勝 賛

1. 事件の表示

特願平1-223183

2. 発明の名称

ポリエスチル樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門 5-10-13

マガタニビル 4 階

氏名 (7873) 弁理士 大谷 保

電話 (459) 1291番

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の範

6. 補正の内容

- (1) 明細書第10頁14行目と15行目の間に次の文章を挿入する。